

マイクロデバイス用燃料電池の設計とシミュレーションに基づく開発

富中 悟史

(独立行政法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点)

概要：微細加工技術の進歩に伴いヘルスケアチップなどのマイクロデバイスが開発されています。それらを外部電源への接続なく動作させることは重要な課題であり、微小電源の開発はマイクロセンサなどの実用化には急務の課題で、マイクロ電池やマイクロ燃料電池が検討されています。ここでは、チップ上へ発電に必要な全ての要素を集積化したオンチップ燃料電池の設計指針を示すとともに、実際に作製したデバイスの実験データと COMSOL Multiphysics を用いたシミュレーション結果の比較を行い、現状の課題などの抽出を行った研究例を紹介します。

Development of Tiny Fuel Cells for Micro-devices on the Basis of Simulation Results

Satoshi Tominaka

(International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science)

E-mail: TOMINAKA.Satoshi@nims.go.jp

Abstract: For the successful exploitation of microdevices such as microsensors, development of micro-power sources is strongly required. In this view, microbatteries and microfuel cells have been developed. Here the concept of on-chip fuel cells, which consist of all the components necessary for power generation integrated on a chip, is introduced. Then, in order to improve their performance, experimental results obtained from a prototype cell are compared with simulation results obtained.

1. 緒言

近年の微細加工技術進歩により、我々の生活の質を大きく向上させると期待されている微小デバイスの本格実用化が訪れようとしています。例えばヘルスケアチップや微小温度計などは健康管理と医療の間を密接に繋ぐ大きな可能性を秘めております。無線通信やチップ上での仕事にはエネルギーが必要であり、微小なデバイスを外部の電源に接続することなく使用するためには、微小電源も開発し集積化する必要があります (Fig. 1)。微細加工技術を用いてマイクロ電池、マイクロ太陽電池、マイクロ燃料電池が開発されています。

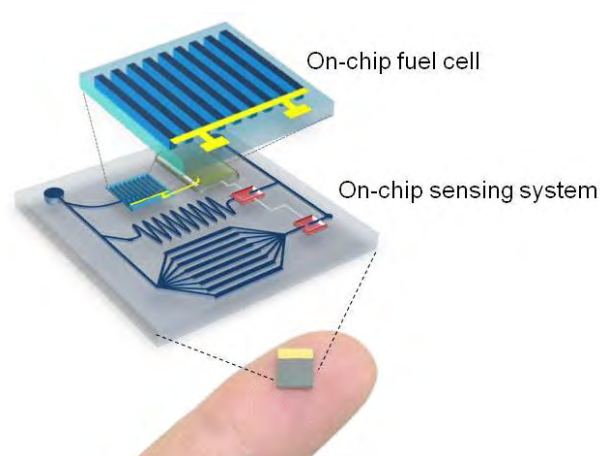


Figure 1. Illustration of on-chip device having its own power source.

本講演では、燃料電池の超小型化に焦点を当て、どのような設計が必要であるかを説明し、有限要素法を用いたシミュレーションに基づく開発例を紹介します。シミュレーションの詳細については、既報論文[1]を参考として挙げ、ここではシミュレーションの有効性に焦点を当て解説を行います。上記の既報論文では、更にオンチップ燃料電池の性能の予測や、ナノ材料の有用性についても議論を展開していますので、参考にして頂ければと思います。

2. オンチップ燃料電池

まずオンチップ燃料電池の概念について説明します。緒言でも説明しましたように、微小な電源の開発がマイクロデバイスの本格普及には必要です。燃料電池を超小型化する場合、一般的な燃料電池を小さく作り込むことも一つの方針としてありますが、微小デバイスならではの現象や先端ナノ材料を利用して発電に必要な要素自体を減らすことで新たな構造の提案も可能です。この方針に基づき燃料電池の発電に必要な全ての要素をチップ上へ作り込んだものがオンチップ燃料電池です。Figure 2に示すように、既存の燃料電池の構造とは全く異なるマイクロチャネルをベースにしたシンプルな構造を提案しました[2]。

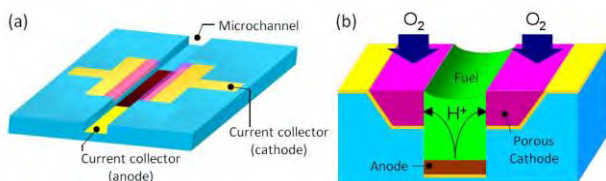


Figure 2 Schematic of the air-breathing, membraneless, and monolithic design of an on-chip fuel cell: (a) Layout of current collectors and a microchannel. The cell consists of two cathodes at the top of the channel and an anode on the bottom. (b) Cross-sectional view of the electrodes and the microchannel filled with a fuel solution. Details are available in a previous paper [2].

実際に微細加工技術を駆使し、高分子フィルム上

へ形成したものがFigure 3です（シリコンウェハ上にも形成が可能です）[3]。高分子フィルムへ形成したオンチップ燃料電池は曲げられるという画期的な特長を有しており、最近、開発が進んでいるフレキシブルデバイスとの相性も良いと注目を集めています[4, 5]。

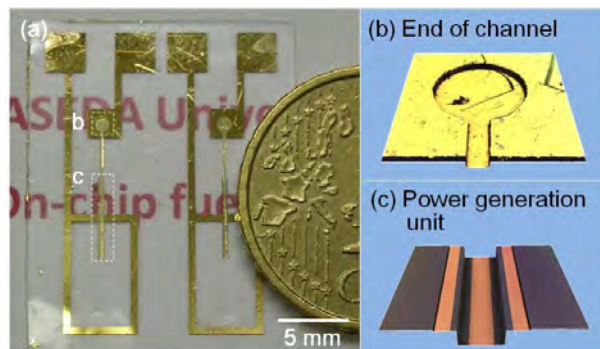


Figure 3 Photograph (a) and microscope images (b, c) of the on-chip fuel cell fabricated on a cycloolefin polymer film. Details are available in previous papers [3, 6].

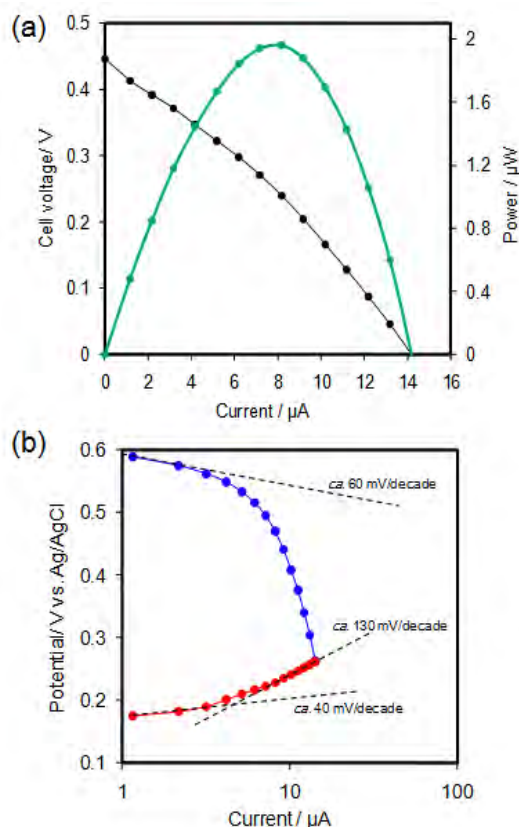


Figure 4. Performance of the on-chip fuel cell (experimental data). (a) Current–voltage curve and current–power curve. (b) Potentials of each individual electrode (Tafel plots). Details are available in a previous paper [1].

作製したオンチップ燃料電池の性能を Figure 4 に示します。電池の電圧 (Fig. 4a) およびそれぞれの電極の電位 (Fig. 4b) を測定し、またここでは割愛しますが、各々の電極触媒の理想状態の性能を電気化学的に評価しました[1]。これらの実験事実は、後にシミュレーションで想定する理想状態の仮定や、その計算データとの比較に用います。

3. シミュレーションを用いた評価

このように新しいシステムを有するデバイスでは、過去の知見が少なく「構造の最適化」や「現状の解析」の2つの点でシミュレーション技術が欠かせないと言えます。本講演では、そのうちの後者に着目した研究を紹介します。現状の詳細な解析をすることで開発の次の一手が可能になりますが、デバイスが極めて小さいため、その評価が難しいという点からも数値解析は有効な手法です。

既報文献[1]では、プロトタイプのオンチップ燃料電池の性能を支配する因子を突き止めるため、COMSOL Multiphysics を用いた有限要素法解析を行いました。実際のオンチップ燃料電池は Fig. 5a に示すように燃料溶液で満たされるマイクロチャンネル（緑色の部分）と、その底部に形成したアノード（赤色の部分）と大気に触れるカソード（青色の部分）で表せます。実際には燃料溶液の濃度の経時変化やチャンネルの長さ方向での分布が想定されますが、ここでは計算時間を短縮するために大気と触れる溶液部分の濃度が一定と仮定するとチャンネルの断面の半分 (Fig. 5b) をシミュレーションすれば良いことになります。

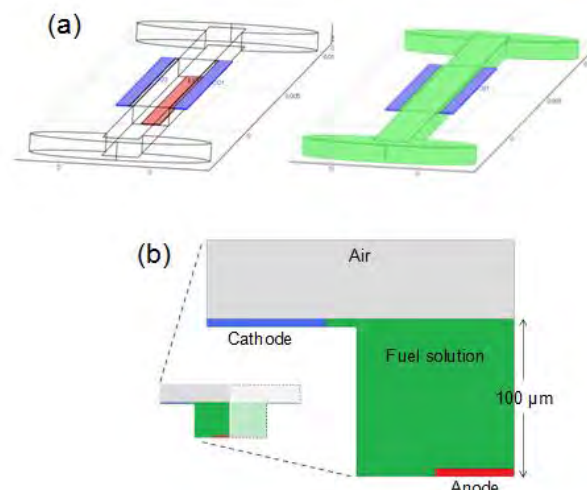


Figure 5. Geometry of the on-chip fuel cell used for simulation. (a) Birds-eye 3D view of the microchannel of an on-chip fuel cell. The blue regions are porous cathodes, and the red region is a porous anode. Inset: The green region shows a microchannel filled with fuel solution. (b) Cross-sectional view of a half of the power generation unit. Inset: Whole of the cross-section. The dimensions are as follows: Rectangular deep channel: 100 μm deep and 100 μm wide (half); Anode (half): 5 mm thick and 50 mm wide; Cathode: 5 mm thick and 80 mm wide. Details are available in a previous paper [1].

Figure 6 に示すように、現状の電極触媒を用いた場合の理想状態では、実験結果と比べて6倍以上の出力が得られる可能性があることが分かりました。このことは研究開発を行う上での定量的な性能向上指針を得るという観点から非常に重要な結果であり、材料を変えない場合にはどの程度の性能の向上が図れるかを意味しています。その理想状態と現状の実験結果との差異を個々の電極の性能について見てみると、主にカソード（酸素還元電極）の性能が、実験では理想状態から大きく低下していることが分かりました (Fig. 6b)。特に電流が大きくなると、急激に低下する点が実験と理論での大きな違いと分かります。

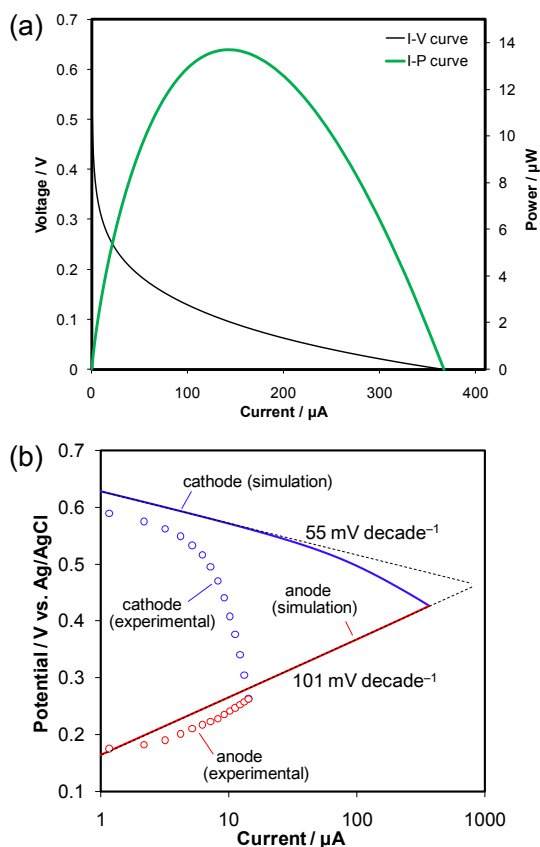


Figure 6. Performance of the on-chip fuel cell (simulation data). (a) Current–voltage curve and current–power curve obtained by simulation for an on-chip fuel cell having the same catalyst activities as those obtained by voltammetry. (b) Each individual electrode potential. Details are available in a previous paper [1].

また、シミュレーションにおいては通常は目に見えない濃度や電位の分布についても情報が得られます。先ほどの Figure 6 の結果について細かくシミュレーションの結果を見ますと、電極部での電位分布の結果 (Fig. 7a) から電極内部ではオーム損はほとんどなく、電解質溶液部分の電位分布の結果 (Fig. 7b) でも、最大で 17 mV とあまり大きな損失が無いことがわかります。比較的大きな後者の損失はカソードが平たくかつ面内のイオン移動を必要とする構造によるためです。同様にメタノールと酸素の濃度分布を見てみますと、経時変化が無い状態を仮定した場合、メタノールは電極上でもまだ消費尽くされていないのに対して、酸素はカソード内部までは行き届かず、ほとんど

が多孔質電極の入り口付近で消費されていることがわかりました。つまりメタノールより酸素の輸送が性能を決める因子であることがわかりました。

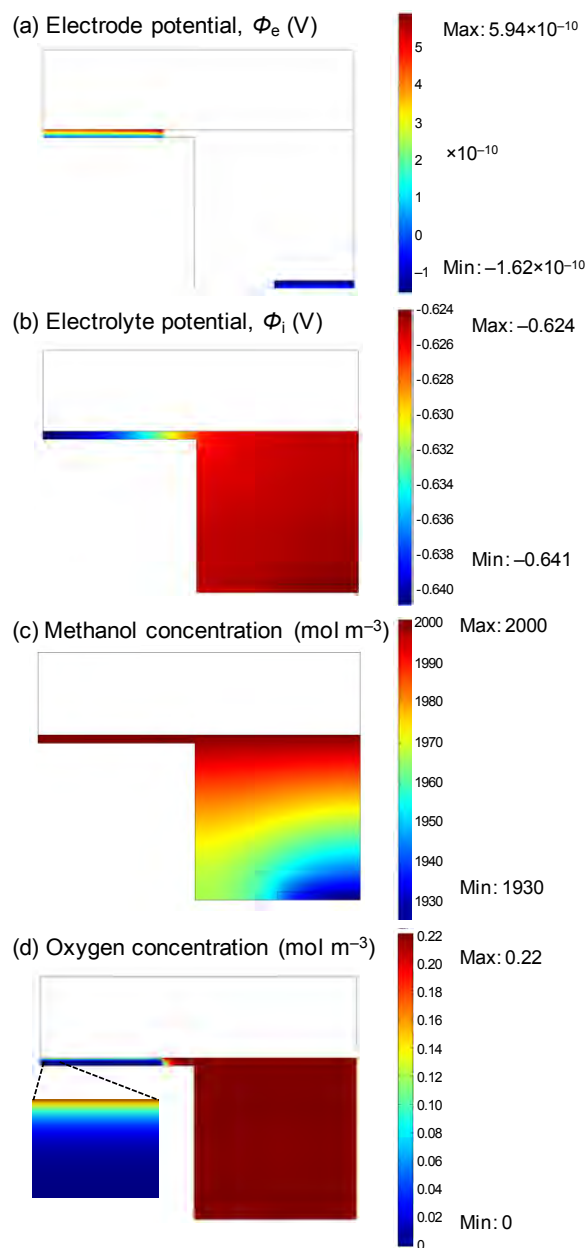


Figure 7 Each parameter obtained by the simulation of an on-chip fuel cell having the same catalyst activities as those obtained by voltammetry. (a) Electrode potential profile associated with Ohmic loss caused by electronic resistance. (b) Electrolyte potential profile associated with Ohmic loss caused by ionic resistance. (c) Methanol concentration profile. (d) Oxygen concentration profile. Details are available in a previous paper [1].

Figure 6b に示すように酸素の枯渇によるカソードの性能の低下は実験結果の方が顕著であるため、実験においては理想的な状態よりも酸素輸送がし難いことが性能を低下させている主な要因であることが分かります。その原因としては、「カソードの表面よりも電解質溶液の液面が高いのではないか？」ということが推察できます。このことは実際に実験している際の感覚と、また特に撥水性を付与していない金属触媒上での液体の接触角についての知見から判断しました。実際に Figure 8 に示すように、触媒表面は親水的であり、この推察の裏付けは取ることができました。

実際に $25\ \mu\text{m}$ 程度、電解質溶液の液面をカソード表面より上にし、カソードが僅かながら水没している状態をシミュレーションで求めてみますと、実験結果とうまく対応する結果が得られました（データは参考文献[1]参照）。この仮説を証明するため、また性能の向上を実際のデバイスで図るためにカソード表面へポリフルオロカーボン骨格を有する高分子電解質である Nafion を塗布することで、撥水性を付与しました。Figure 8 に示すように、撥水性の付与が確認でき、またカソードにおける電流の低下を低減することができました。低い電流値領域での性能の低下は、カソード触媒の利用率の低下に起因すると見られ、撥水性を付与することで乾燥してしまった触媒ができたことによると考えられます。

4. 総括

マイクロデバイスへの応用が期待できるオンチップ燃料電池について、その潜在的な発電能力をシミュレーションで求め、現状の実験データとの比較を行いました。それにより、カソード付近の電解質溶液が理想状態とは異なるため、電極の性能が発揮できていないことが分かりました。緒言でも述べましたが、詳細については既報文献[1]も合わせて参考にして頂けると幸いです。

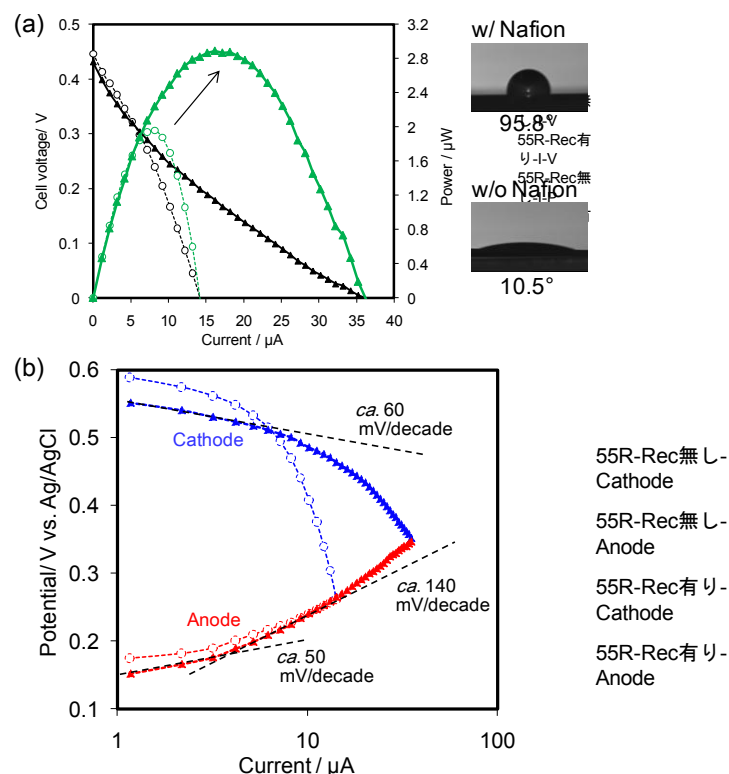


Figure 8 Performance of an actual on-chip fuel cell with Nafion coating (filled dots) compared with that without Nafion (open dots). (a) Current–voltage curves (green lines) and current–power curves (black lines). The right photographs show the contact angles of Pd–Co thin film with and without Nafion coating. (b) Potentials of each individual electrode (Tafel plots). Details are available in a previous paper [1].

参考文献

- [1] S. Tominaka, S. Ohta, T. Osaka, R. Alkire, *Energy Environ. Sci.*, **4** (2011) 162-171.
- [2] S. Tominaka, S. Ohta, H. Obata, T. Momma, T. Osaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 10456-10457.
- [3] S. Tominaka, H. Nishizeko, J. Mizuno, T. Osaka, *Energy Environ. Sci.*, **2** (2009) 1074-1077.
- [4] J. Yeston, *Science*, **325** (2009) 1321.
- [5] T. Osaka, S. Tominaka, Fuel cells: Breath of fresh air, in *Asia Materials*, Nature Publishing Group (2008).
- [6] S. Tominaka, H. Nishizeko, H. Shinohara, J. Mizuno, T. Osaka, *ECS Transactions* (2009).